

§ 66. Атомные уровни энергии

В нерелятивистском приближении стационарные состояния атома определяются уравнением Шредингера для системы электронов, движущихся в кулоновом поле ядра и электрически взаимодействующих друг с другом; в это уравнение вовсе не входят операторы спина электронов. Как мы знаем, для системы частиц в центрально-симметричном внешнем поле сохраняется полный орбитальный момент L , а также четность состояния. Поэтому каждое стационарное состояние атома будет характеризоваться определенным значением момента L и своей четностью. Кроме того, координатные волновые функции стационарных состояний системы одинаковых частиц обладают определенной перестановочной симметрией. Мы видели в § 63, что для системы электронов каждому определенному типу перестановочной симметрии (т. е. определенной юнговской схеме) соответствует определенное значение полного спина системы. Поэтому каждое стационарное состояние атома будет характеризоваться также и полным спином S электронов.

Энергетический уровень с заданными значениями S и L вырожден соответственно различным возможным направлениям векторов S и L в пространстве. Кратность вырождения по направлениям L и S равна соответственно $2L + 1$ и $2S + 1$. Всего, следовательно, кратность вырождения уровня с заданными L и S равна произведению $(2L + 1)(2S + 1)$.

В действительности, однако, в электромагнитном взаимодействии электронов существуют релятивистские эффекты, зависящие от их спинов. Они приводят к тому, что энергия атома оказывается зависящей не только от величины векторов L и S , но и от их взаимного расположения. Строго говоря, при учете релятивистских взаимодействий орбитальный момент L и спин S атома уже не сохраняются каждый по отдельности. Остается лишь закон сохранения полного момента $J = L + S$, являющийся универсальным точным законом, следующим из изотропии пространства по отношению к замкнутой системе. Поэтому точные уровни энергии должны характеризоваться значениями J полного момента.

Однако если релятивистские эффекты относительно малы (как это часто имеет место), то их можно учесть в качестве возмуще-

ния. Под влиянием этого возмущения вырожденный уровень с заданными L и S «расщепляется» на ряд различных (близких друг к другу) уровней, отличающихся значениями полного момента J .

Эти уровни определяются (в первом приближении) соответствующим секулярным уравнением (§ 39), а их волновые функции (нулевого приближения) представляют собой определенные линейные комбинации волновых функций исходного вырожденного уровня с данными L и S .

В этом приближении можно, следовательно, по-прежнему считать абсолютные величины орбитального момента и спина (но не их направления) сохраняющимися и характеризовать уровни также и значениями L и S .

Таким образом, в результате релятивистских эффектов уровень с данными значениями L и S расщепляется на ряд уровней с различными значениями J . Об этом расщеплении говорят как о *тонкой структуре* (или *мультиплетном расщеплении*) уровня. Как мы знаем, J пробегает значения от $L + S$ до $|L - S|$; поэтому уровень с данными L и S расщепляется на $2S + 1$ (если $L > S$) или $2L + 1$ (если $L < S$) различных уровней. Каждый из этих уровней остается вырожденным по направлениям вектора \mathbf{J} ; кратность этого вырождения равна $2J + 1$. Легко проверить, что сумма чисел $2J + 1$ со всеми возможными значениями J равна, как и должно было быть, $(2L + 1)(2S + 1)$.

Атомные уровни энергии (или, как говорят, *спектральные термы* атомов) принято обозначать символами, аналогичными тем, которые используются для обозначения состояний отдельных частиц с определенными значениями момента (§ 32). Именно, состояния с различными значениями полного орбитального момента L обозначаются большими буквами латинского алфавита со следующим соответствием:

$$\begin{array}{cccccccccccc} L = & 0 & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 7 & 8 & 9 & 10 & \dots \\ & S & P & D & F & G & H & I & K & L & M & N & \dots \end{array}$$

Слева вверху от символа указывается число $2S + 1$, называемое *мультиплетностью* терма (надо, однако, помнить, что это число совпадает с числом компонент тонкой структуры уровня лишь при $L \geq S$)¹⁾. Справа внизу указывается значение полного момента J . Так, символы ${}^2P_{1/2}$, ${}^2P_{3/2}$ обозначают уровни с $L = 1$, $S = 1/2$, $J = 1/2$, $3/2$.

¹⁾ При $2S + 1 = 1, 2, 3, \dots$ говорят соответственно о синглетном, дублетном, триплетном уровнях.